

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年1 月24 日 (24.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/06400 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 67/00, B32B 27/36, C08J 5/00, 5/18, D01F 6/84
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06125
- (22) 国際出願日: 2001 年7 月16 日 (16.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-215727 2000 年7 月17 日 (17.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): カセ村知之
- (KASEMURA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒500-8187 岐阜県岐阜市吉津町2-24-1 Gifu (JP). 高橋紳矢 (TAKAHASHI, Shinya) [JP/JP]; 〒505-0303 岐阜県加茂郡八百津伊岐津志2529-11 Gifu (JP). 栗山直人 (KURIYAMA, Naoto) [JP/JP]; 〒504-0003 岐阜県各務原市尾崎南町6-33 Gifu (JP). 大淵省二 (OBUCHI, Shoji) [JP/JP]. 渡辺孝行 (WATANABE, Takayuki) [JP/JP]. 北原泰広 (KITAHARA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 苗村新一 (NAEMURA, Shinchi); 〒221-0056 神奈川県横浜市神奈川区金港町5番地ノ36 東興ビル5階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LACTIC ACID-BASE RESIN COMPOSITIONS AND MOLDED ARTICLES MADE THEREOF

(54) 発明の名称: 乳酸系樹脂組成物とそれよりなる成形体

(57) Abstract: Lactic acid-base resin compositions comprising a mixture (A) of polylactic acid (a1) with an aliphatic polyester (a2) and an aliphatic block copolyester (B) having a polylactic acid segment with an aliphatic polyester segment, wherein (1) the above aliphatic block copolyester (B) contains from 20 to 80% by weight of the lactic acid component in terms of monomers; (2) the above aliphatic block copolyester (B) has a weight-average molecular weight of from 1,000 up to 60,000; and (3) the weight-average molecular weight of the polylactic acid segment is from 500 to 55,000 and the weight-average molecular weight of the aliphatic polyester segment is from 500 to 55,000.

(57) 要約:

本発明は、ポリ乳酸 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との混合物 (A) とポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル (B) との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル (B) が、(1) モノマー換算で乳酸成分 20 ~ 80 w t % を含み、(2) 重量平均分子量が 1 0 0 0 ~ 6 0 0 0 0 未満であり、(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が 5 0 0 ~ 5 5 0 0 0 であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が 5 0 0 ~ 5 5 0 0 0 である、乳酸系樹脂組成物を提供する。

WO 02/06400 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

乳酸系樹脂組成物とそれよりなる成形体

5 技術分野

本発明は、乳酸系樹脂組成物及びその成形加工品に関する。さらに詳しくは、成形性、柔軟性、安全性に優れ、更には使用後には、自然界にて容易に分解する乳酸系樹脂組成物及びその成形加工品に関する。

10 背景技術

一般的に、柔軟性、耐熱性、耐水性に優れている樹脂としてポリエチレン、ポリプロピレン、軟質ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂が挙げられ、ゴミ袋、包装袋等に使用されている。しかしながら、これらの樹脂は使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、
15 自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留する。また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ、海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。

これに対し、熱可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸等のポリヒドロキシカルボン酸、及び脂肪族多価アルコールと脂肪
20 族多価カルボン酸から誘導される脂肪族ポリエステル等が開発されている。

これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から１年以内に１００％生分解し、又は、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約１年から数年で消滅する。さらに、分解生成物は、人
25 体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

特にポリ乳酸は、近年、原料のＬ－乳酸が発酵法により大量且つ安価に製造されるようになってきたことや、堆肥中での分解速度が速く、カビに対する抵抗性、食品に対する耐着臭性や耐着色性等、優れた特徴を

有することより、その利用分野の拡大が期待されている。

しかしながら、ポリ乳酸は剛性が高く、フィルムや包装材等の柔軟性が要求される用途には適切な樹脂とは言い難い。

- 一般に、樹脂を軟質化する方法として、軟質ポリマーをブレンドする方法が知られているが、軟質の汎用樹脂、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂をポリ乳酸に混合したのでは、後述する本発明の課題である生分解性と柔軟性を有した乳酸系樹脂組成物の開発を成し得ることはできない。従って、ポリマーブレンドでポリ乳酸に柔軟性を付与できるのは軟質な生分解性樹脂に限定される。このような樹脂として、例えばポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、ポリカプロラクトン、及びそれらのコポリマーや混合物等が挙げられ、既に特開平 8-245866 号公報、及び、特開平 9-111107 号公報に開示されている。
- しかしながら、これら軟質の樹脂はポリ乳酸との相溶性はあまりなく、単に熔融混合しただけではフィルムやフィラメント等を製造するには実質上幾つかの問題がある。例えば、フィルムやフィラメント成形では、押出し機で加熱熔融混練させても十分に均一分散せず、粘度ムラを生じ、フィルムの厚薄ムラや糸径の不均一化を生じたり、更には膜切れや糸切れを起こし、安定に成形することが困難である。

- また、たとえフィルムや糸が得られたとしても、その後延伸配向させ耐熱性や強度等の物性を向上させようとする場合、延伸時に切れやすく、安定に延伸できなかつたり、又十分な倍率で延伸できなく、その結果、耐熱性や強度を十分に向上させることができず、実用上使用できるフィルムや糸が得られない等の問題があった。

特開平 10-262474 号公報には、融点 150℃以上の結晶性ポリ乳酸 (A)、鎖状ジオールと脂肪族ジカルボン酸を主成分とし融点 140℃以下の脂肪族ポリエステル (B)、及び前記ポリ乳酸 (A) と前

記脂肪族ポリエステル（B）とのブロック共重合物（C）の混合物と繊維からなる農業用シートが開示されている。そして、この混合物は、ポリ乳酸と鎖状ジオールと脂肪族ジカルボン酸との脂肪族ポリエステルの単なる混合物と比較して、流動性や成形性が改善されることが記載されている。しかしながら、その具体的な実施例の記載はなく、特に、ブロック共重合物（C）の分子量については、その他の実施例の記載から、十数万であることが推測される。しかしながら、このように大きい分子量を持つブロック重合物を用いた場合、後述の比較例から明らかなように、流動性や成形性が改善されるとの効果が十分発現しない。

10 このように、ポリ乳酸に軟質の生分解性樹脂をブレンドしただけでは、柔軟性を付与したフィルムやフィラメント等の成形体を実質上安定に生産性良く得ることはできず、更には延伸配向結晶化によって耐熱性や強度などの物性を向上させるには、従来技術によったのでは実質上なし得ないのが実情であった。

15 本発明においては、1）ポリ乳酸と軟質の生分解性樹脂とを効率良く分散せしめる技術、2）柔軟な乳酸系樹脂組成物の開発、及び3）柔軟な乳酸系樹脂組成物から得られるフィルムやフィラメント等の成形体、4）更にはポリ乳酸から強度や耐熱性、柔軟性などの実用物性を高く且つ効率よく付与せしめる成形体の製造技術の開発、を課題とした。

20

発明の開示

本発明者等は、本発明の課題を解決するため、ポリ乳酸と軟質の生分解性樹脂との相溶性を向上すべく化合物を設計探索した結果、少量で実質上十分な相溶化効果を有し、上記課題を満足する化合物を見出し本発明を完成するに至った。

25

すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔12〕に記載した事項により特定される。

〔1〕 ポリ乳酸（a1）と脂肪族ポリエステル（a2）との混合物

(A) とポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル (B) との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル (B) が、以下の

(1) ~ (3) のすべての条件を満たすものであることを特徴とする乳酸系樹脂組成物。

(1) モノマー換算で乳酸成分 20 ~ 80 wt % を含むこと

(2) 重量平均分子量が 1000 ~ 60000 未満であること

(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 であること

[2] 混合物 (A) と脂肪族ブロックコポリエステル (B) の組成比が、混合物 (A) 100 重量部を基準として、脂肪族ブロックコポリエステル (B) が 0.05 ~ 10 重量部である、[1] 記載の乳酸系樹脂組成物。

[3] 脂肪族ポリエステル (a2) が、JIS K6732 の試験方法で測定した弾性率が 2500 MPa 以下である [1] 又は [2] 記載の乳酸系樹脂組成物。

[4] ポリ乳酸 (a1) と脂肪族ポリエステル (a2) との混合物

(A) 混合比が、ポリ乳酸 (a1) 20 ~ 80 重量部に対して、脂肪族ポリエステル (a2) 80 ~ 20 重量部である [1] 乃至 [3] のいずれかに記載の乳酸系樹脂組成物。

[5] 脂肪族ポリエステル (a2) がポリブチレンサキシネート及び／又はポリカプロラク톤である [1] 乃至 [4] のいずれかに記載の乳酸系樹脂組成物。

[6] [1] 乃至 [5] のいずれかに記載した乳酸系樹脂組成物からなる成形品。

[7] 成形品が、少なくとも一軸方向に 1.1 ~ 1.5 倍延伸してなる

[6] 記載の成形品。

〔８〕成形品が、フィルム又はシートである〔６〕又は〔７〕記載の成形品。

〔９〕成形品が、テープヤーンである〔６〕又は〔７〕記載の成形品。

〔１０〕成形品が、モノフィラメント又はマルチフィラメントである

５ 〔６〕又は〔７〕記載の成形品。

〔１１〕成形品が、不織布である〔６〕又は〔７〕記載の成形品。

〔１２〕ポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル（Ｂ）を、ポリ乳酸（ａ１）と脂肪族ポリエステル（ａ２）との混合物（Ａ）の相溶化剤として使用する方法であって、脂肪族ブロックコポリエステル（Ｂ）との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル（Ｂ）が、以下の（１）～（３）のすべての条件を満たすものであることを特徴とする前記方法。

（１）モノマー換算で乳酸成分２０～８０ｗｔ％を含むこと

１５ （２）重量平均分子量が１０００～６００００未満であること

（３）ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が５００～５５０００であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が５００～５５０００であること

２０ 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明において、ポリ乳酸（ａ１）と他の脂肪族ポリエステル（ａ２）との混合物（Ａ）は、ポリ乳酸（ａ１）２０～８０重量部と他の脂肪族ポリエステル（ａ２）８０～２０重量部からなる。

２５ 〔ポリ乳酸（ａ１）〕

本発明においてポリ乳酸の原料として用いられる乳酸としては、Ｌ－乳酸、Ｄ－乳酸、ＤＬ－乳酸又はそれらの混合物、又は、乳酸の環状２量体であるラクタイドを挙げることができる。

本発明において使用されるポリ乳酸の製造方法の具体例としては、例えば、

- 1) 乳酸を原料として、直接脱水重縮合する方法（例えば、USP 5, 310, 865号に示されている製造方法）、
 - 5 2) 乳酸の環状二量体（ラクタイド）を溶融重合する開環重合法（例えば、米国特許2, 758, 987号に開示されている製造方法）、
 - 3) 乳酸を触媒の存在下、脱水重縮合反応を行うことによりポリエステル重合体を製造するに際し、少なくとも一部の工程で、固相重合を行う方法、
- 10 等を挙げることができるが、その製造方法には、特に限定されない。また、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合させても良く、又ジイソシアネート化合物等のような結合剤（高分子鎖延長剤）を用いて分子
- 15 量を上げてよい。

〔脂肪族ポリエステル（a 2）〕

- 本発明で用いられる軟質の脂肪族ポリエステル（a 2）とは、後述する〔脂肪族ヒドロキシカルボン酸〕、〔脂肪族二価アルコール〕及び〔脂肪族二塩基酸〕を種々組み合わせて製造できる生分解性を有するポリ
- 20 マーであり、好ましくはJIS K6732の試験方法で測定した弾性率が2500MPa以下であり、より好ましくは1～1500MPa、更に好ましくは5～1000MPa、更により好ましくは5～750MPa、最も好ましくは5～500MPaがよい。弾性率が2500MPaより大きいと、ポリ乳酸と混合したときの軟質化効果が少ない。
- 25 本発明で示す好ましい軟質の脂肪族ポリエステルとしては、例えばポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシ酪酸、ポリヒドロキシ吉草酸、及びβ-ヒドロキシ酪酸とβ-ヒドロキシ吉草酸とのコポリマー、ポリ

カプロラクトン等が挙げられる。特に、ポリブチレンサクシネート及びポリブチレンサクシネートアジペート、ポリカプロラクトンは、その弾性率の点で、また既に容易且つ安価に入手可能で好ましい。

また、これらの脂肪族ポリエステルは、ジイソシアネート等の結合剤
5 によってポリマー鎖が延長されたものであってもよく、また、少量のトリメチロールプロパン、グリセリンのような脂肪族多価アルコール、ブタンテトラカルボン酸のような脂肪族多塩基酸、多糖類等のような多価アルコール類を共存させて、共重合されたものでもよく、更に電子線架橋されたものでも良い。

10 脂肪族ポリエステルの製造方法としては、ポリ乳酸の製造方法と同様な方法を用いることができ、その方法には限定されない。

[脂肪族ヒドロキシカルボン酸]

本発明において軟質の脂肪族ポリエステルに使用される脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸等を挙げることができ、さらに、脂肪族ヒドロキシカルボン酸の環状エステル、例えば、グリコール酸の2
15 量体であるグリコライドや6-ヒドロキシカプロン酸の環状エステルであるε-カプロラクトンを挙げることができる。これらは、単独で又は
20 二種以上組合せて使用することができる。

【0020】

本発明において軟質の脂肪族ポリエステルに使用される脂肪族二価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロ
25 ピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリ
コール、ポリテトラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメ

タノール等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

〔脂肪族二塩基酸〕

本発明において軟質の脂肪族ポリエステルに使用される脂肪族二塩基酸の具体例としては、シュウ酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、フェニルコハク酸等が挙げられる。これらは、単独で又は二種以上の組合せて使用することができる。

〔ポリ乳酸（a 1）及び脂肪族ポリエステル（a 2）の分子量〕

10 ポリ乳酸（a 1）及び他の脂肪族ポリエステル（a 2）の重量平均分子量（M_w）や分子量分布は、実質的に、成形加工が可能であれば特に制限されない。本発明で使用するポリ乳酸（a 1）及び脂肪族ポリエステル（a 2）の重量平均分子量は、実質的に十分な機械物性を示すものであれば特に制限されないが、一般的には、重量平均分子量（M_w）で、
15 6～100万が好ましく、8～50万が更に好ましく、10～30万が最も好ましい。一般的には、重量平均分子量（M_w）が6万より小さい場合、樹脂組成物を成形加工して得られた成形体の機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が100万を越える場合、成形加工時の熔融粘度が極端に高くなり取扱い困難となったり、製造上不経済となったりする
20 場合がある。

〔脂肪族ブロックコポリエステル（B）〕

本発明において用いられる脂肪族ブロックコポリエステル（B）は、乳酸と前記〔脂肪族二塩基酸〕、〔脂肪族二価アルコール〕、〔脂肪族ヒドロキシカルボン酸〕よりなるブロックコポリマーであり、モノマー
25 換算で乳酸成分を20～80重量%含むブロックコポリマーである。

本発明に係る脂肪族ブロックコポリエステル（B）の製造方法は、例えば、前記したようなポリ乳酸の例に見られる乳酸を直接脱水縮合する方法、乳酸の環状2量体であるラクチドを開鎖重合する方法を応用する

ことにより製造でき、例えば、

1) モノマーを開環重合しポリマー化した後に、他のモノマー成分を該ポリマーに開環重合付加させる方法で、且つどちらかのモノマー成分が少なくともラクタイドである方法、

- 5 2) 直接脱水重縮合又は開環重合して得られるポリ乳酸成分と、同様な方法で得られる脂肪族ポリエステル成分を混合し、触媒及び／又は有機溶媒の存在下又は非存在下、脱水重縮合付加させる方法等が挙げられる。

より具体的には、

- 1) 製造例 5-1 で示すような、一旦カプロラク톤を触媒と脂肪族アルコールの存在下、開環重合し、該ポリマーを得た後、ラクタイドを装
10 入し重合する方法（二段階開環重合）や、

2) 製造例 5-10 に示すような、一旦直接脱水重縮合して得られたポリ乳酸と他の脂肪族ポリエステルとを混合し、触媒や有機溶媒の存在下、脱水重縮合する方法（二段階脱水重縮合）が挙げられる。

- 15 本発明において、脂肪族ブロックコポリエステル（B）の分子量及び各ブロックユニットの分子量を特定の範囲に制御する必要がある。その方法として、重合時の反応温度、時間などの反応条件を適宜変えて、重合度の進行を追跡する方法、末端停止剤を添加する方法が挙げられるが、特に、開環重合の場合は、重合速度が速く末端停止剤を添加する方法が
20 特に好ましい。

本発明で用いることのできる末端停止剤としては、水酸基やカルボキシル基を有する化合物、例えば、脂肪族アルコール類、脂肪族カルボン酸類及びその無水物、などモノ官能基を有する化合物が良い。

- 25 脂肪族アルコールとしては、例えば、炭素数 1 ～ 30 の飽和、不飽和、直鎖、分枝の脂肪族アルコールが挙げられ、メタノール、エタノール、プロパノール、i s o -プロパノール、ブタノール、i s o -ブタノール、t e r t -ブタノール、ヘプタノール、i s o -ヘプタノール、ヘキサノール、オクタノール、ラウリルアルコール、パルミチルアルコー

ル、ミリスチルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコール等が挙げられる。

脂肪族カルボン酸及びそれらの酸無水物類としては、例えば、炭素数 1～30 の飽和、不飽和、直鎖、分枝の脂肪族カルボン酸が挙げられ、
5 酢酸、プロパン酸、i s o -プロパン酸、ブタン酸、i s o -ブタン酸、
t e r t -ブタン酸、ヘプタン酸、i s o -ヘプタン酸、ペンタン酸、
オクタン酸、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、
エルカ酸、ベヒニン酸が挙げられる。本発明で用いる末端停止剤として
10 ミリスチルアルコール、ステアシルアルコール、オレイルアルコールが
好ましく用いられる。

末端停止剤の添加量は、脂肪族ブロックコポリエステルを構成するモノマー単位の全モル数に対し、0.05～5モル%がよく、0.1～3モル%が好ましく、0.2～2モル%が更に好ましい。0.05モル%
15 より少ないと、脂肪族ブロックコポリエステルの分子量が大きくなり、その結果、相溶化効果が発揮しなくなる場合がある。逆に、5モル%より多いと、脂肪族ブロックコポリエステルの分子量が小さくなり、本発明組成物にしたときに相溶化効果が出なくなるばかりか、機械強度が低下する場合がある。

20 脂肪族ブロックコポリエステル（B）の分子量は特に重要で、重量平均分子量で1000～60000未満であり、好ましくは1000～50000、より好ましくは3000～40000、更に好ましくは5000～30000がよい。1000より小さいと相溶化剤としての効果がなくなる。逆に60000より大きいと、添加効果が発現しない。

25 又、ブロックコポリマーの必須成分である乳酸の繰り返し単位は、重量平均分子量で500～55000がよく、好ましくは1500～50000、より好ましくは3000～40000、更に好ましくは5000～30000がよい。

一方他の脂肪族ポリエステルの繰返し単位は、重量平均分子量で5000～55000がよく、好ましくは1500～50000、より好ましくは3000～40000、更に好ましくは5000～30000がよい。

5 〔脂肪族ブロックコポリエステル（B）〕の添加量〕

脂肪族ブロックコポリエステル（B）の添加量は、ポリ乳酸（a1）及び他の脂肪族ポリエステル（a2）との混合物（A）100重量部に対し、0.05～10重量部の範囲である。好ましくは0.1～7重量部、より好ましくは0.2～5重量部、更に好ましくは0.3～3重量部がよい。

10

脂肪族ブロックコポリエステル（B）の添加量が0.05重量部未満だと、相溶化効果が十分でない場合がある。10重量部を超えると、脂肪族ブロックコポリエステル（B）の融点や分子量が比較的小さいため、乳酸系樹脂組成物の耐熱性が低くなったり、得られた成形体の強度が低下する場合がある。

15

本発明の脂肪族ブロックコポリエステル（B）は、ポリ乳酸（a1）と脂肪族ポリエステル（a2）を混合したとき、優れた相溶化効果を示す。例えば、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートとの混合物を単に熔融混練して得られたペレットを加熱熔融後冷却したとき、DSCによる熱分析でポリブチレンサクシネート成分の結晶化による発熱ピークが認められるが、本発明の脂肪族ブロックコポリエステル（B）を混合物に添加することにより、この発熱ピークが消滅する。すなわち、本発明の脂肪族ブロックコポリエステル（B）の添加は、熔融冷却時の混合物中のポリブチレンサクシネート成分の分離再配列を抑制し、ポリブチレンサクシネート成分の結晶化を遅延させることにより、優れた相溶化効果をもたらすものと考えられる。その結果、射出成形等による成形品では、ポリブチレンサクシネート成分が混合物中に効率よく分散するため、脂肪族ブロックコポリエステル（B）を比較的少量添加したときでも、得

20

25

- られた成形物はより高い伸び率を発現することができる。また、ヤーン、フィラメント不織布等の延伸配向した成形品では、脂肪族ブロックコポリエステル（B）を添加することにより、延伸前の成形体において各成分の濃度ムラや厚みムラが少なくなり、より均一でより高度の延伸が可能となり、強度の高い成形体を得られる。

〔その他の添加剤〕

- 本発明の乳酸系樹脂組成物には、目的（例えば成形性、二次加工性、分解性、引張強度、耐熱性、保存安定性、耐候性等の向上）に応じて各種添加剤（可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、難燃剤、内部離型剤、無機添加剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼却補助剤、顔料、滑剤、天然物）等を添加することができる。

- 例えば、インフレーション成形、Tダイ押出成形では、フィルム、シートのブロッキング防止やすべり性を改良するために、無機添加剤や滑剤（脂肪族カルボン酸アミド類や脂肪族カルボン酸ビスアミド類等）を添加することができる。

- 無機添加剤としては、シリカ、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、カオリナイト、カーボン、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられ、特にシリカや炭酸カルシウムが好適である。これ等是一種又は二種以上の混合物として用いることもできる。

- 又、有機添加剤としては、デンプン及びその誘導体、セルロース及びその誘導体、パルプ及びその誘導体、紙及びその誘導体、小麦粉、おから、ふすま、ヤシ殻、コーヒー糟、タンパク等が挙げられる。これ等是一種又は二種以上の混合物として用いることもできる。

〔乳酸系樹脂組成物の製造法〕

- 本発明の乳酸系樹脂組成物は、ポリ乳酸（a 1）と他の脂肪族ポリエステル（a 2）及び脂肪族ブロックコポリエステル（B）を、及び必要に応じて他の添加剤を混合混練することにより得られる。混合混練する方法に特に制限はないが、例えば、高速攪拌機または低速攪拌機などを

用いて均一混合した後、十分な混練能力のある一軸あるいは多軸の押出機で熔融混練する方法、熔融時に混合混練する方法を採用することができる。

本発明に係る乳酸系樹脂組成物の形状は、通常、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

[成形体及びその製造法]

本発明の乳酸系樹脂組成物は、公知公用の成形法に適用できる好適な材料であり、得られる成形体は、特に制限はないが、例えばフィルム・シート、モノフィラメント、繊維や不織布等のマルチフィラメント、射出成形体、ブロー成形体、積層体、発泡体、真空成形体などの熱成形体が挙げられる。

又、本発明の乳酸系樹脂組成物は、延伸配向結晶化させる際の成形性が良く、その際、本発明の効果が顕著に現れるので、延伸して得られるフィルム・シート、テープヤーン、延伸ブロー成形体、（モノ、マルチ）フィラメント、不織布の製造に好適である。

本発明の乳酸系樹脂組成物から得られる成形体の成形方法としては、射出成形法、ブロー成形法（射出延伸ブロー、押出し延伸ブロー、ダイレクトブロー）、バルーン法、インフレーション成形、共押出法、カレンダー法、ホットプレス法、溶媒キャスト法、（延伸）押出し成形、紙やアルミとの押出しラミネーション法、異形押出し成形、真空（圧空）成形などの熱成形、熔融紡糸（モノフィラメント、マルチフィラメント、スパンボンド法、メルトブローン法、解繊糸法など）、発泡成形法、圧縮成形法等が挙げられ、何れの方法にも適応できる。

特に、押出し成形、熔融紡糸などの延伸、配向、結晶化させる工程を含む成形法の場合、得られる成形体の強度、耐熱性、耐衝撃性、透明性等の実用強度や外観を改良させることができ、より好ましく用いられる。

本発明の乳酸系樹脂組成物から得られる成形体は、例えば、公知・公用の成形法で得られる成形体を包含し、その形状、大きさ、厚み、意匠

等に関しては何ら制限はない。

[用途の具体例]

- 本発明の乳酸系樹脂組成物を上記成形方法を用いて成形して得られる成形体は、ボトル、フィルム又はシート、中空管、積層体、真空（圧
- 5 空）成形容器、（モノ、マルチ）フィラメント、不織布、発泡体、ショッピングバッグ、紙袋、シュリンクフィルム、ゴミ袋、コンポストバッグ、弁当箱、惣菜用容器、食品・菓子包装用フィルム、食品用ラップフィルム、化粧品・香粧品用ラップフィルム、おむつ、生理用ナプキン、医薬品用ラップフィルム、製薬用ラップフィルム、肩こりや捻挫等
- 10 に適用される外科用貼付薬用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、農薬品用ラップフィルム、温室用フィルム、肥料用袋、包装用バンド、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィルム、製版用フィルム、粘着テープ、テープ、ヤーン、育苗ポット、防水シート、土嚢用袋、建築用フィルム、雑
- 15 草防止シート、植生ネット、など食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用フィルム、農業・土木・水産分野で用いられる資材等の広範囲における材料として好適に使用し得る。

実施例

- 20 以下に実施例を挙げて、本発明を具体的に説明するが、本発明の技術範囲を超えない限り、これに限定されるものではない。

製造例、実施例、比較例で示す重量平均分子量（ M_w ）や物性等は、以下に示す方法により測定した。

1) 重量平均分子量（ M_w ）

- 25 ポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により、カラム温度40℃、クロロホルム溶媒で測定した。

2) フィルムの強度、弾性率（柔軟性）、伸び率

J I S K 6 7 3 2 に準じて求めた。本発明で示す柔軟なフィルムと

は、上記弾性率が2500MPaの範囲である。

3) ダンベル片の引張強度、伸び率、曲げ強度、曲げ弾性率

ASTM D-790に準じて、射出成形にて得られた試験片を評価した。

5 4) フィラメントの強度と伸び率

JIS L1095に準じて求めた。

5) 耐折強度

JIS P8115に準じて求めた。

6) ヘイズ

10 JIS K-6714に従い、東京電色製Haze Meterを使用して測定した。

7) 落下衝撃テスト

1000mlの容器に水を800ml充填し、雰囲気温度20℃の条件下で1.5mの高さよりコンクリート床面に落下させ、容器が破損するまでの回数を求めた。落下回数は、最大10回まで繰り返した。

製造例1 (ポリ乳酸の製造)

20 L-ラクタイド400kgおよびオクタン酸第一スズ0.04kgと、ラウリルアルコール0.12kgを、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空で2時間脱気した。窒素ガスで置換した後、200℃/10mmHgで2時間加熱攪拌した。

反応終了後、下部取り出し口からポリ乳酸の熔融物を抜き出し、空冷し、ペレタイザーにてカットした。得られたポリ乳酸は、収量340kg、収率85%、重量平均分子量(Mw)13.8万であった。

製造例2 (ポリ乳酸の製造)

25 Dien-Starクトラップを設置した反応器に、90%L-乳酸100kg、錫末450gを装入し、150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル2

10 k g を加え、150℃/35 mmHg 共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。2 時間後、反応機に戻す有機溶媒を46 k g のモレキュラシーブ3 A を充填したカラムに通してから反応機に戻るようにして、130℃/17 mmHg で
5 20 時間反応を行い、重量平均分子量 (Mw) 15.0 万のポリ乳酸溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル440 k g を加え希釈した後、40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に0.5 N-HCl 1120 k g とエタノール120 k g を加え、35℃で1 時間攪拌した後濾過し、60℃/50 mmHg で乾燥して、ポリ乳酸
10 粉末61 k g (収率85%) を得た。

この粉末を押出機で溶融しペレット化し、ポリ乳酸のペレットを得た。このポリマーの重量平均分子量 (Mw) は14.7 万であった。

製造例3 (ポリブチレンサクシネートの製造)

1, 4-ブタンジオール50.5 k g とコハク酸66.5 k g にジ
15 フェニルエーテル293.0 k g) 金属錫2.02 k g を加え、130℃/140 mmHg で7 時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trap を取り付け、140℃/30 mmHg で8 時間共沸脱水を行いその後、モレキュラシーブ3 A を40 k g 充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュ
20 ラーシーブ管中を通して反応器に戻るようにし、130℃/17 mmHg で49 時間攪拌した。その反応マスを600 リットルのクロロホルムに溶かし、4 キロリットルのアセトンに加え再沈した後、HCl のイソプロピルアルコール (以下IPA と略す) 溶液 (HCl 濃度0.7 w
t %) で0.5 時間スラッジング、濾過した。得られたケーキをIPA
25 で洗浄した後、減圧下60℃で6 時間乾燥し、ポリブチレンサクシネート (以下PSB と略す) を得た。このポリマーの分子量は14 万で、収率92% であった。

製造例4 (ポリヒドロキシカプロン酸の製造)

乳酸のかわりに、6-ヒドロキシカプロン酸を用いた他は製造例2と同様な方法で反応を行った結果、ポリヒドロキシカプロン酸（重量平均分子量（Mw）15.0万、収率90%）を得た。

製造例5（脂肪族ブロックコポリエステル（B）の製造）

- 5 製造例5-1（ポリカプロラクトンとポリ乳酸のブロックコポリマーの製造）

1リッターのオートクレーブ中に、カプロラクトン80g、エタノール1.6g、ラウリン酸錫(II価)0.56gを装入し、窒素で反応機内を十分置換した後、温度90~100℃で8時間加熱し、重量平均分子
10 量（Mw）が0.8万のポリカプロラクトン（PCL）を得た。

これに、ラクタイド101g、ラウリン酸錫（II価）0.56g、トルエン20gをオートクレーブに装入した後、反応系内を窒素置換し温度100~110℃で更に8時間加熱した。この時反応機中の反応マスは、次第に固化しブロック状となった。

- 15 反応終了冷却後、反応マスにクロロホルム400mlを加え溶解し、攪拌されているメタノール4リットル中に滴下し、ポリマーを析出させ、これを濾別しヘキサンで洗浄後乾燥した。

得られたポリマーは、ポリカプロラクトン（PCL）とポリ乳酸（PLA）とのブロックコポリマーで、重量平均分子量が2.3万、収率は
20 92%であった。このブロックコポリマーの示差走査熱分析（DSC分析）は、PCLセグメントとPLAセグメント由来の融点を示していた。

製造例5-2（カプロラクトンと乳酸とのランダムポリマーの製造）

各原料を一括に仕込んだ他は、製造例5-1と同様にして行った結果、カプロラクトンと乳酸とのランダムコポリマーを得た。収率が87%、
25 重量平均分子量は2.5万であった。又、このポリマーのDSC分析は、PCLブロックとPLAブロック由来の融点は認められなかった。

製造例5-3~5-8

エタノール（EtOH）、ラクタイド（LTD）の量を変えた他は、

製造例 5-1 と同様にして行った結果を表-1 に示す。

表-1

製造例No.	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7	5-8
CL量 (g)	80	80	80	80	80	80
EtOH量 (g)	1.6	0.8	1.2	0.4	1.6	0.2
PCLのM _w (万)	0.6	1.8	1.4	3.1	0.8	7.4
LTD量 (g)	100	100	100	101	300	100
ブロックコポリマーのM _w (万)	2.5	4.2	3.3	7.7	8.5	16.8

製造例 5-9 (ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのブロックコポリマー) の製造

- 5 1, 4-ブタンジオール 50.5 g とコハク酸 66.5 g にジフェニルエーテル 293.0 g、金属錫 2.02 g を加え、130℃/140 mmHg で 7 時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。重量平均分子量は 1 万であった。

- 10 得られたポリブチレンサクシネートの反応マスに、製造例 2 と同様な方法で得られたポリ乳酸 50.0 g (重量平均分子量は 0.86 万)、金属錫 0.7 g を混合し、再び 130℃/17 mmHg で 8 時間脱水縮合反応を行った。反応終了後、製造例 2 と同様に後処理を行い、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのブロックコポリマー 89.7 g を得た。このブロックコポリマーの重量平均分子量は 2.2 万であった。

- 15 製造例 5-10 (ポリヒドロキシカプロン酸とポリ乳酸とのブロックコポリマーの製造)

- 20 Di en - S t a r k トラップを設置した反応器に、90% L-乳酸 100 g、錫末 450 mg を装入し、150℃/35 mmHg で 3 時間攪拌しながら水を留出させた後、150℃/30 mmHg でさらに 2 時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーにジフェニルエーテル 210 g を加え、150℃/35 mmHg / 4 H r 共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応機に戻した。反応マス中のポリ乳酸の重量平均分子量は 0.75 万であった。

一方、90% L-乳酸の代わりに6-ヒドロキシカルボン酸100gを用いて同様の方法でオリゴマー化、更に共沸脱水反応を行った結果、ポリヒドロキシカプロン酸の反応マス、重量平均分子量は1.2万を得た。

- 5 ポリ乳酸の反応マス150gをポリヒドロキシカプロン酸の反応マス150gの反応器に装入し、再び150℃/35mmHg/4Hr共沸脱水反応を行った。反応マス中のポリ乳酸とポリヒドロキシカプロン酸とのブロックコポリマーを得た。重量平均分子量は2.7万であった。

- この溶液に脱水したジフェニルエーテル440gを加え希釈した後、
10 40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過した。この結晶に0.5N-HCl1120gとエタノール120gを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、ポリヒドロキシカプロン酸とのブロックコポリマーを得た。

実施例1-1

- 15 製造例1で得られたポリ乳酸140kgと製造例3で得られたポリブチレンサクシネート60kg、及び製造例5-1で得られたポリ乳酸とポリカプロラクトンとのブロックコポリエステル1kgをヘンシェルミキサーにて混合後、二軸押出機にてシリンダー設定温度180～210℃の条件にてペレット化した。このペレットを80℃で10時間乾燥
20 した後、65mmの紡糸機（ダイス径40mm、ノズル孔数90）を用い、温度200～220℃で紡糸成形し未延伸糸を得た後、温度70～80℃の第1水槽、90～100℃の第2水槽中で延伸（トータル延伸倍率：7.2倍）した後、100～120℃の雰囲気下を通じ熱処理した。

- 25 紡糸性は安定で良好であった。得られた糸は、糸太さが500d、強度が4.78±0.15g/d、伸び率が22±3%であった。結果を表-2（表2）に示す。

実施例1-2～1-6

実施例 1-1 で用いた製造例 5-1 で得られたポリ乳酸とポリカプロラクトンとのブロックコポリエステルの代わりに、他の製造条件で製造したブロックコポリエステルを用いた他は、実施例 1-1 と同様な方法で行った。紡糸性、延伸倍率、得られた糸の物性を表-2 に示す。

表-2

実施例 No.		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
乳酸系樹脂組成物	ポリ乳酸(a1) :種類 :量(kg)	製造例 1 140	製造例 2 120	製造例 2 140	製造例 2 120	製造例 1 140	製造例 1 140
	脂肪族ポリエステル(a2) :種類 :量(kg)	製造例 3 60	製造例 3 80	製造例 4 60	製造例 4 60	製造例 3 60	製造例 4 60
	脂肪族ブロックコポリエステル(B) :種類 :量(kg)	5-1 1.0	5-3 1.5	5-4 2.0	5-5 1.0	5-9 2.0	5-10 1.5
	紡糸性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
延伸条件	延伸倍率	7.2	7.6	7.5	8.0	7.2	7.5
糸物性	太さ(d)	500	500	500	500	500	500
	強度(g/d)	4.78±0.15	4.11±0.20	4.67±0.18	4.01±0.17	4.72±0.19	4.82±0.16
	伸び率(%)	22±3	28±4	24±2	30±4	22±3	25±2

5

比較例 1-1

実施例 1-1 で用いたブロックコポリエステルの添加を省いた他は、実施例 1-1 と同様な方法で行った。紡糸性は時々糸切れを起こし安定に紡糸できなかった。延伸倍率は 5.8 倍であった。得られた糸は、糸太さが 500 d、強度が 2.86±0.4 g/d、伸び率が 25±6% であった。結果を表-3 に示す。

10

比較例 1-2～1-5

実施例 1-1 で用いたブロックコポリエステルの代わりに他のブロックコポリエステルを用いた他は、実施例 1-1 と同様な方法で行った。紡糸性、延伸倍率、得られた糸の物性を表-3 に示す。

15

表-3

比較例 No.		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
乳酸系樹脂組成物	ポリ乳酸(a1) :種類 :量(kg)	製造例 1 140	製造例 2 140	製造例 2 140	製造例 2 120	製造例 2 140	製造例 2 140
	脂肪族ポリエステル(a2) :種類 :量(kg)	製造例 3 60	製造例 3 60	製造例 4 60	製造例 4 60	製造例 4 60	製造例 3 60
	脂肪族ブロックコポリエステル(B) :種類 :量(kg)	— —	5-2 1.0	— —	5-6 2.0	5-7 2.0	5-8 1.0
	紡糸性	不良	不良	不良	不良	不良	不良
延伸条件	延伸倍率	5.8	6.2	6.1	6.5	6.3	6.4
糸物性	太さ(d)	500	500	500	500	500	500
	強度(g/d)	2.86±0.4	2.43±0.51	2.75±0.42	2.41±0.45	2.85±0.50	2.90±0.43
	伸び率(%)	25±6	33±6	24±6	32±6	22±3	22±3

実施例 2 (射出成形)

製造例 1 で得られたポリ乳酸 60 重量部、ポリカプロラクトンとして、セルグリーン PH-7 (商品名、ダイセル化学 (株) 社製) 40 重量部に、製造例 5-10 で得られたブロックコポリエステルを 0.5 重量部混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを 80℃/8 時間乾燥した。このペレットを除湿乾燥機を付した射出成形機を用い、シリンダー温度 140～220℃、ダイス温度 170～190℃にて、10～30℃に設定した金型に射出成形し引張及び曲げダンベル片の成形物を得た。得られたダンベル片の曲げ強度は 65 MPa、曲げ弾性率は 2200 MPa、引張強度は 55 MPa、伸び率は 220%であった。

比較例 2 (射出成形)

ブロックコポリエステルを用いなかった他は、実施例 2 と同様な方法で行った結果、得られたダンベル片の曲げ強度は 67 MPa、曲げ弾性率は 2300 MPa、引張強度は 57 MPa、伸び率は 25%であった。

実施例 3 (紡糸成形 (マルチフィラメントの製造))

製造例 2 で得られたポリ乳酸 70 重量部、ポリブチレンサクシネートとして、ビオノーレ 1001 (商品名、昭和高分子 (株) 社製) 40 重量部に、製造例 5-1 で得られたブロックコポリエステル 0.5 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを 80℃/8 時間乾燥した。

このペレットを除湿乾燥機を付した乾式紡糸機を用い、孔径 0.2 mm、孔数 20 個を有するダイスにて温度 230℃にて紡糸し半延伸糸を得た。成形中の成形性は、糸切れすることも無く良好に紡糸できた。

10 得られた糸を 80~100℃の温度で延伸し、120~140℃の温度で熱固定した。

得られた繊維は、糸径は 5 d、強度 $4.85 \pm 0.17 \text{ g/d}$ であった。

比較例 3 (紡糸成形 (マルチフィラメントの製造))

15 ブロックコポリエステルを添加しなかった他は、実施例 3 と同様な方法で行いペレットを得、ダイス温度 230℃にて紡糸した。

成形中の紡糸性は、時々糸切れを発生し、良好には紡糸延伸できなかった。

20 得られた繊維は、糸径が 5 d、強度は $3.00 \pm 0.41 \text{ g/d}$ であった。

実施例 4 (紙ラミネーション成形)

製造例 2 で得られたポリ乳酸 60 重量部、製造例 3 で得られたポリブチレンサクシネート 40 重量部に、実施例 5-1 で得られたブロックコポリエステル 1.0 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化し、90℃/8 時間乾燥した。

25 このペレットを用い、除湿乾燥機を付し、幅 1300 mm、リップ幅 0.8 mm の T ダイが装着された押出機を用いて 235℃において、混練、熔融し、巻取り速度 120 m/min でクラフト紙 (目付け 75

g/m²) 上へ押出した。

この時の製膜性は、膜切れすること無く、良好であった。

得られた紙ラミ品の樹脂層の厚みは $20 \pm 2 \mu\text{m}$ で、厚薄精度は良好であった。

5 比較例 4 (紙ラミネーション成形)

ブロックコポリエステルを用いない他は、実施例 4 と同様な方法でペレットを得、ダイス温度 235°C にて押出した。この時の製膜性は、時々膜切れを起こし、安定には成形できなかった。得られた紙ラミ品の樹脂相の厚みは $23 \pm 7 \mu\text{m}$ で、厚薄精度はあまり良くなかった。

10 実施例 5 (延伸ブロー成形)

製造例 2 で得られたポリ乳酸 60 重量部、製造例 3 で得られたポリブチレンサクシネート 40 重量部に、実施例 5-1 で得られたブロックコポリエステル 1.0 重量部を混合し、二軸押出し機を用い、 190°C にてペレット化し、 $90^{\circ}\text{C}/8$ 時間乾燥した。このペレットを用い、射出
15 延伸ブロー成形機にて、シリンダー温度 $140 \sim 250^{\circ}\text{C}$ で熔融させ、 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ に設定した金型に射出成形しコールドパリソン、重量 40 g を得た。得られたパリソンを 100°C に加熱軟化させ後、ボトル形状を有した金型内へ移動し 1 MPa の圧力エアーを吹き込み、縦 3.5 倍、横 3 倍にブロー延伸し、口径 75 mm、高さ 100 mm、内容積 100
20 0 ml の円筒形のボトルを得た。壁面の厚みは 0.2 mm、ヘイズは 2.6 % であった。

このブロー容器に、水 800 ml を充填し雰囲気温度 20°C の条件で 1.5 m の高さよりコンクリート床面に 10 回繰り返し落下させた結果、破損することはなかった。

25 比較例 5 (延伸ブロー成形)

ブロックコポリエステルを省いた他は実施例 5 と同様にして行った結果、内容積 1000 ml のボトルを製造した結果、口径 75 mm、高さ 100 mm、内容積 1000 ml の円筒形ボトルを得た。壁面の厚みは

0. 2 mm、ヘイズは20%であった。

このブロー容器に、水800mlを充填し雰囲気温度20℃の条件で1.5mの高さよりコンクリート床面に繰り返し落下させた結果、3回目で破損した。

5 実施例6（押出し延伸成形）

製造例1で得られたポリ乳酸60重量部、製造例3で得られたポリブチレンサクシネート40重量部に、実施例5-1で得られたブロックコポリエステル0.5重量部を混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを80℃/8時間乾燥した。この
10 ペレットを用い、除湿乾燥機を付した押出し機で製膜し厚み200μmのフィルムを得た。このフィルムを温度65～75℃に設定したオープン中にて縦2.5倍、横2.5倍に延伸した。

得られたフィルムは、厚みが30μm、引張強度が45MPa、引張弾性率が1200MPa、伸び率が300%、ヘイズが2.3%、耐折
15 強度が5000回以上であった。

比較例6（押出し延伸成形）

ブロックコポリエステルを省いた他は実施例6と同様にして行った結果、厚み200μmのフィルムを得た。このフィルムを温度65～70℃に設定したオープン中にて縦2.5倍、横2.5倍に延伸した。

20 得られたフィルムは、厚みが30μm、引張強度が43MPa、引張弾性率が1300MPa、伸び率が20～280%、ヘイズが6.1%、耐折強度が1500～5000回であった。

実施例7（テープヤーン成形）

製造例1で得られたポリ乳酸70重量部、製造例3で得られたポリブチレンサクシネート30重量部に、実施例5-1で得られたブロックコ
25 ポリエステル0.5重量部混合し、二軸押出し機を用い、190℃にてペレット化した。得られたペレットを80℃/8時間乾燥した。このペレットを用い、除湿乾燥機を付したダイス幅1200m、リップギャッ

プロ 8 mm の 90 mm の押出し機で 150 ~ 210 °C の温度で製膜し、厚み 100 μ m のフィルムを得た。次にフィルムを 6 mm 幅にスリットし、熱版延伸にて温度 65 ~ 80 °C で 5 倍延伸した後、100 ~ 120 °C の熱版にて熱固定した。得られたテープは、幅が 3.5 mm、厚みが 30 μ m、強度が 5.10 \pm 0.13 g / d であった。

比較例 7 (テープヤーン成形)

ブロックコポリエステルを省いた他は実施例 7 と同様にして行った結果、幅が 3.6 mm、厚みが 35 μ m のテープを得た。得られたテープは、強度が 2.89 \pm 0.47 g / d であった。

10 実施例 8 (不織布成形)

製造例 2 で得られたポリ乳酸 70 重量部、製造例 3 で得られたポリブチレンサクシネート 30 重量部に、実施例 5-1 で得られたブロックコポリエステル 0.5 重量部混合し、二軸押出し機を用い、190 °C にてペレット化した。得られたペレットを 80 °C / 8 時間乾燥した。このペレットを 210 °C で熔融し、孔径 0.35 mm の紡糸孔を有する紡糸口金を通して熔融紡糸し、紡糸口金面より 1300 mm 下に設置したエアサッカを用いて引き取り、移動する補集面上に堆積させてウェブを形成した。この時の引き取り速度は約 3500 m / min であった。

次に、得られたウェブを温度 80 ~ 100 °C に加熱された金属エンボスロールと同温度に加熱された平滑な金属ロールとの間に通し、熱融着させ、不織布を得た。

得られた不織布の短繊維強度は 2.5 d で、不織布の目付けは 30 g / m² であった。この不織布を 90 °C のオーブン中で 60 秒間処理し、処理前後の寸法変化から求めた収縮率は 5.8 % であった。

25 比較例 8

ブロックコポリエステルを省いた他は実施例 8 と同様な方法でペレットを得、210 °C で熔融紡糸した。

成形中の紡糸性は、時々糸切れを発生し、引き取り速度が殆く 350

0 m/min の条件では良好に紡糸できなかった。

- 次に、引き取り速度を約 2600 m/min まで落とした結果、糸切れすることなく紡糸できるようになり、短繊維強度が 3.0 d、目付け 30 g/m² の不織布が得られたが、90℃のオープン中で 60 秒間熱
- 5 処理後の収縮率は 17% と大きかった。

産業上の利用可能性

- 本発明に係る乳酸系樹脂組成物は、各組成樹脂が効率よく分散するので、透明性、柔軟性を有する。またそれよりなる成形品は成形性が良好
- 10 で、特にフィルム、シート、フィラメント等の延伸、配向、結晶化した成形品は、上記物性に加え優れた機械物性と耐熱性を有する成形品であり、そのため、食品、電子、医療、薬品、化粧品等の各種包装用資材、農業用、土木・建築用、水産用の資材、コンポスト資材等の広範囲における資材として好適に使用し得る。使用した後、廃棄されても産業廃棄
- 15 物、家庭廃棄物として蓄積することがない。

請 求 の 範 囲

1. ポリ乳酸 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との混合物 (A) とポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族
5 ブロックコポリエステル (B) との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であつて、該脂肪族ブロックコポリエステル (B) が、以下の (1) ～ (3) のすべての条件を満たすものであることを特徴とする乳酸系樹脂組成物。
- (1) モノマー換算で乳酸成分 20 ～ 80 w t % を含むこと
10 (2) 重量平均分子量が 1000 ～ 60000 未満であること
(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が 500 ～ 55000 であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が 500 ～ 55000 であること
2. 混合物 (A) と脂肪族ブロックコポリエステル (B) の組成比が、
15 混合物 (A) 100 重量部を基準として、脂肪族ブロックコポリエステル (B) が 0.05 ～ 10 重量部である、請求項 1 記載の乳酸系樹脂組成物。
3. 脂肪族ポリエステル (a 2) が、J I S K 6 7 3 2 の試験方法で測定した弾性率が 2500 M P a 以下である請求項 1 又は 2 記載の乳酸
20 系樹脂組成物。
4. ポリ乳酸 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との混合物 (A) 混合比が、ポリ乳酸 (a 1) 20 ～ 80 重量部に対して、脂肪族ポリエステル (a 2) 80 ～ 20 重量部である請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の乳酸系樹脂組成物。
- 25 5. 脂肪族ポリエステル (a 2) がポリブチレンサキシネート及び／又はポリカプロラクトンである請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の乳酸系樹脂組成物。
6. 請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載した乳酸系樹脂組成物からなる成

形品。

7. 成形品が、少なくとも一軸方向に1.1～1.5倍延伸してなる請求項6記載の成形品。

8. 成形品が、フィルム又はシートである請求項6又は7記載の成形品。

5 9. 成形品が、テープヤーンである請求項6又は7記載の成形品。

10. 成形品が、モノフィラメント又はマルチフィラメントである請求項6又は7記載の成形品。

11. 成形品が、不織布である請求項6又は7記載の成形品。

12. ポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル(B)を、ポリ乳酸(a1)と脂肪族ポリエステル(a2)との混合物(A)の相溶化剤として使用する方法であって、脂肪族ブロックコポリエステル(B)との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル(B)が、以下の(1)～(3)のすべての条件を満たすものであることを特徴とする前記方法。

15

(1) モノマー換算で乳酸成分20～80wt%を含むこと

(2) 重量平均分子量が1000～60000未満であること

(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が500～55000であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が500～550

20 00であること

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L67/00, B32B27/36, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-262474 A (Kanebo, Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), column 1, lines 2 to 13; column 3, lines 29 to 41 (Family: none)	1-8, 10, 12
A		9, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2001 (05.10.01)Date of mailing of the international search report
23 October, 2001 (23.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



7

8

9

10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00、B32B27/36、C08J5/00、C08J5/18、D01F6/84

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00-67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-262474 A (鐘紡株式会社)、 6. 10月. 1998 (06. 10. 98)、第1欄、第2-13 行、第3欄、第29-41行 (ファミリーなし)	1-8、 10、12 9、11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 01

国際調査報告の発送日

23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456



•

•

•

•

•

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.⁷ C08L67/00, B32B27/36, C08J5/00, C08J5/18, D01F6/84

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ C08L67/00-67/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-262474 A (Kanebo, Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), column 1, lines 2 to 13; column 3, lines 29 to 41 (Family: none)	1-8, 10, 12
A		9, 11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 October, 2001 (05.10.01)

Date of mailing of the international search report
23 October, 2001 (23.10.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/06125

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00、B32B27/36、C08J5/00、C08J5/18、D01F6/84

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00-67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 10-262474 A (鐘紡株式会社)、 6. 10月. 1998 (06. 10. 98)、第1欄、第2-13 行、第3欄、第29-41行 (ファミリーなし)	1-8、 10、12 9、11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 01

国際調査報告の発送日

23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9 2 6 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

E P • U S P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F 0 0 0 0 2 8	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/06125	国際出願日 (日.月.年) 16.07.01	優先日 (日.月.年) 17.07.00
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。
☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☐ 出願人が提出したものを承認する。
☒ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
 第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。 ☒ なし
☐ 出願人は図を示さなかった。
☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

第Ⅲ欄 要約 (第1ページの5の続き)

本発明は、ポリ乳酸 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との混合物 (A) とポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル (B) との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル (B) が、
(1) モノマー換算で乳酸成分 20 ~ 80 wt % を含み、(2) 重量平均分子量が 1000 ~ 60000 未満であり、(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 である、乳酸系樹脂組成物を提供する。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00、B32B27/36、C08J5/00、C08J5/18、D01F6/84

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L67/00-67/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2001年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 10-262474 A (鐘紡株式会社)、 6. 10月. 1998 (06. 10. 98)、第1欄、第2-13 行、第3欄、第29-41行 (ファミリーなし)	1-8、 10、12 9、11

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 01

国際調査報告の発送日

23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 森川 聡



4J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-262474
(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl. A01G 13/02
A01G 9/14
C08J 5/18

(21)Application number : 09-087701 (71)Applicant : KANEBO LTD
(22)Date of filing : 21.03.1997 (72)Inventor : KONDO YOSHIKAZU
KAJIYAMA HIROSHI
HINAKO HIDEKI

(54) AGRICULTURAL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an agricultural sheet which improves the growth promotion effect of plant, is excellent in flexibility, handability and natural decomposability by containing the prescribed amount of fibers of the composition having the specified ratio of respectively specified poly-lactic acid and aliphatic polyester or the like.

SOLUTION: This agricultural sheet contains fibers of ≥ 50 wt.% composed of (A) crystal polylactic acid having a fusing point of $\geq 150^{\circ}$ C, (B) the mixture of chain diol and aliphatic polyester composed mainly of an aliphatic decarboxylic acid and having a fusing point of $\leq 140^{\circ}$ C, and (C) polymer composition having the weight ratio of component based on latic acid of 50 to 99%, preferably, 60 to 90% and the weight ratio of component B of 1 to 50% as composition more than one kind selected from between the block copolymer of components A and B and the mixture with the component A or/and B and the component C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-262474

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
A 0 1 G 13/02	Z A B	A 0 1 G 13/02 Z A B D
9/14	Z A B	9/14 Z A B S
C 0 8 J 5/18	C F D	C 0 8 J 5/18 C F D

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-87701

(22) 出願日 平成9年(1997)3月21日

(71) 出願人 000000952

鐘紡株式会社

東京都墨田区墨田五丁目17番4号

(72) 発明者 近藤 義和

山口県防府市国衙2丁目5番31号

(72) 発明者 梶山 宏史

山口県防府市鐘紡町6-6-305

(72) 発明者 日名子 秀樹

兵庫県宝塚市すみれガ丘1丁目7-1-1306号

(54) 【発明の名称】 農業用シート

(57) 【要約】

【課題】 自然分解性樹脂からなる農業用シートのうちホモポリ乳酸製品は、耐熱性は優れているが土中に埋めた際の分解速度が遅いため、より早い分解速度を要求されている。

【解決手段】 50%以上のポリ乳酸成分と、50%以下の脂肪族ポリエステルとの共重合物や、ブロック共重合物とのブレンド物からなる繊維を50%以上含んだ繊維からなる自然分解性の農業用シート。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 融点150℃以上の結晶性ポリ乳酸(A)と、鎖状ジオールと脂肪酸ジカルボン酸を主成分とし融点140℃以下の脂肪酸ポリエステル(B)との混合物、(2) 上記ポリ乳酸(A)と上記脂肪酸ポリエステル(B)とのブロック共重合体(C)、及び

(3) 上記ポリ乳酸(A)又は／及び上記脂肪酸ポリエステル(B)と、上記ブロック共重合体(C)との混合物の群から選ばれた少なくとも1種の組成物であって、乳酸由来の成分の重量比率が50～99%であり、上記脂肪酸ポリエステル(B)成分の重量比率が1～50%であるポリマー組成物からなる繊維を50重量%以上含有する自然分解性の農業用シート。

【請求項2】 乳酸由来の成分を60～90重量%含む脂肪酸ポリエステル組成物からなる繊維を50重量%以上含む請求項1記載の農業用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、自然分解性で、植物の生育を促進したり害鳥、害虫の被害や冷害から守る目的などに用いる、植物の栽培用（以下農業用と記す）の新規なシートに関する。

【0002】

【従来の技術】 合成繊維からなる農業用シートは、害鳥、害虫の被害防止、冷害防止や保温などの目的に広く用いられている。しかし合成繊維は自然環境下では分解しにくいいため、使用後の廃棄が困難で又環境汚染の原因にもなっている。このため、自然環境下で分解する脂肪酸ポリエステルからなる繊維を用いた農業用シートが、例えば特開平6-200457号公報、同平8-89101号公報などに提案されている。これらの公開公報では、自然分解性繊維の最も好ましい例（実施例）として、ポリカプロラクトン及びポリブチレンサクシネートからなる繊維が示されている。しかし、ポリカプロラクトン繊維及びポリブチレンサクシネート繊維は、繊維としての耐熱性の目安となるガラス転移点(Tg)や融点(Tm)が低く使用の際に制約が大きく、又、繊維の強度、伸度等の性能が劣り、しかも原料が石油に依存しており、又分解生成物も石油由来の物となるため地球環境保護の見地から問題がある。

【0003】 本発明者等の知見では、繊維性能や耐熱性に優れ、更に光透過性にも優れるので農業用シートの材料として特に好ましいと期待される分解性ポリマーとして、ポリ乳酸が挙げられる。更にポリ乳酸は、原料が農産物（澱粉など）であるから、地球環境保護の見地からも好ましい。（なお上記公開公報にも、列挙された多数の脂肪酸ポリエステルの中の一つとしてポリ乳酸が示されているが、特に好適であるとは記されていない）。

【0004】 しかし、本発明者らの知見では、ポリ乳酸のホモポリマーは、(1) 融点(175～185℃)が

高すぎて分解温度に近く、熔融重合や熔融紡糸が困難である、(2) ポリマーが硬く脆く紡糸や延伸が困難である、(3) さらに自然環境下での分解速度が遅いため廃棄が困難、などの問題がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記ポリ乳酸の長所を生かし且つ問題点を改良した新規な繊維からなる農業用シートを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記本発明の目的は、

(1) 融点150℃以上の結晶性ポリ乳酸(A)と、鎖状ジオールと脂肪酸ジカルボン酸を主成分とし融点140℃以下の脂肪酸ポリエステル(B)との混合物、

(2) 上記ポリ乳酸(A)と、上記脂肪酸ポリエステル(B)とのブロック共重合体(C)、及び(3) 上記ポリ乳酸(A)又は／及び上記脂肪酸ポリエステル(B)と、上記ブロック共重合体(C)との混合物の群から選ばれた少なくとも1種の組成物であって、乳酸由来の成分の重量比率が50～99%であり、上記脂肪酸ポリエステル(B)成分の重量比率が1～50%であるポリマー組成物からなる繊維を50重量%以上含有する自然分解性の本発明農業用シートによって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】 ここで融点150℃以上の結晶性ポリ乳酸(A)の例としては、ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、及びそれらに通常50重量%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下の異種ポリエステル重合原料を、融点を150℃以上に保つよう共重合したものが挙げられる。結晶性ポリ乳酸(A)の融点は、耐熱性の見地からは高いことが好ましく、160℃以上が特に好ましく、170℃以上が最も好ましい。このような高融点のポリ乳酸を用いても、上記低融点の脂肪酸ポリエステルと組み合わせるため、熔融流動性や柔軟性などが改善されるので、何ら問題はなく、むしろ好ましい結果が得られる。

【0008】 鎖状ジオールとは芳香族環状構造を持たないジオールで、直鎖及び側鎖を持つ脂肪酸ジオール、エーテル結合を持つジオール、カーボネート結合を持つジオール等が挙げられる。

【0009】 脂肪酸ジオールの例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オクタジオール等の他、不飽和結合をもつものなどが挙げられる。

【0010】 エーテル結合を持つジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレン／プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジヒドロキシエトキシブタン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン／プロピレングリコールなどのようなポリアルキレンエーテルの

オリゴマー及びポリマーが挙げられる。

【0011】カーボネート結合をもつジオールとしては、ポリプロピレンカーボネート、ポリブチレンカーボネート、ポリヘキサンカーボネートなどの脂肪族ポリカーボネートのオリゴマーやポリマーがある。

【0012】脂肪族ジカルボン酸の例としては、サクシン酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの他、側鎖をもつものや不飽和結合を持つものがある。

【0013】上記鎖状ジオール及び脂肪族ジカルボン酸は、ポリ乳酸の共重合原料としても用いられる。その他、例えばグリコール酸、グリコリド、乳酸の光学異性体、ラクチドの光学異性体、ブチロラクトン、カプロラクトン、ヒドロキシブチルカルボン酸などのヒドロキシアルキルカルボン酸及びそれらの環状エステルも利用可能である。又、少量、例えば通常10%程度以下ならば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、スルホイソフタル酸などの芳香族ポリエステル原料も利用可能である。

【0014】ポリマーの融点は、十分に熱処理したり延伸して結晶化させた乾燥試料を用い、示差熱量計（以下DSCと記す）を用い、試料10mg、窒素雰囲気中、昇温速度10℃/分で測定した時の、ポリマーの結晶の熔融による吸熱ピークのピーク値温度とする。純粋なポリ乳酸の融点は185℃前後とされるが、通常は若干の光学異性体が反応中のラセミ化現象などで生成して共重合体化されるため、融点は多くの場合175～180℃を示す。

【0015】脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを組み合わせた脂肪族ポリエステルの多くは、融点が140℃以下、ガラス転移点も常温以下で、本願発明の低融点脂肪族ポリエステル（B）として用いることが出来る。その具体例としては、ポリエチレンサクシネート（融点約102℃）、ポリエチレンアジペート（同49℃）、ポリエチレンスベレート（同65℃）、ポリエチレンアゼレート（同52℃）、ポリエチレンセバケート（同72℃）、ポリブチレンサクシネート（同116℃）、ポリブチレンアジペート（同72℃）、ポリブチレンセバケート（同66℃）、ポリブチレンアゼレート（同52℃）、ポリヘキサンセバケート（同74℃）などが挙げられる。勿論これらの共重合体も用いられる。なお共重合体等で非結晶性のものは、融点が存在しない為に、軟化点、流動開始点等、他の幾つかの方法にて表現するが、ここではガラス転移点を融点の代わりに用いる。

【0016】本発明の農業用シートに用いる繊維を形成する組成物は、上記の比較的融点の高いポリ乳酸（A）と、低融点の脂肪族ポリエステル（B）とを成分した下記の5種類に大別される。

(a) (A) と (B) との混合物

(b) (A) と (B) とのブロック共重合物 (C)

(c) (A) と (C) との混合物

(d) (B) と (C) との混合物

(e) (A)、(B) 及び (C) の3成分混合物

勿論、繊維は一種類に限らず、組成の異なる複数の繊維が混合使用されていても良い。同様に、複数のポリマー組成物が複合された複合繊維も応用可能であり、本発明に包含される。

【0017】ポリ乳酸（A）と脂肪族ポリエステル

（B）との混合方法は特に限定されないが、両者を熔融状態又は溶液状態で機械的に攪拌してもよく、流れの分割と合流を多段的に繰り返す静止混合装置を応用してもよく、両者を併用してもよい。熔融混合は能率的で好ましいが、ポリマー同士が反応してランダム共重合体化するのを防ぐため、短時間（例えば20分以内、特に10分以内）に混合可能な装置、例えば2軸押出機などを用いることが好ましい。

【0018】同様に、一方のポリマー（例えば（B））の末端を封鎖し反応性を抑制したものを、他方のポリマー（例えば（A））の重合中に添加混合することも出来る。紡糸時の混合では、最も簡単な方法はポリマーチップ同士の混合（ドライブレンド）であるが、この方法では混合の均一性に乏しいこともある。均一な混合状態を得る為には、特殊な混合機を必要とする。別の方法は、別々の熔融したポリマー同士をギアポンプ等の定量ポンプにて1軸或いは多軸の混練り機に通じ混合の均一性を高めて、次いで紡糸を行う事も出来る。或いは、ドライブレンドにて一旦マスターチップを作成し、それを更に紡糸する事も均一性を高める事も一つの方法である。

【0019】ポリ乳酸（A）と脂肪族ポリエステル

（B）とのブロック共重合の方法も特に限定されない。例えば、L又はDラクチドを熔融重合してポリ乳酸を製造する際に、重合系に分子末端の一方又は双方に水酸基を持つ脂肪族ポリエステル（B）を添加混合すれば、その末端水酸基からラクチドの重合が開始され、容易にブロック共重合体が得られる。仮に両者が未反応であれば、両者の混合物が得られ、一部が反応し一部が未反応であれば、「両者のブロック共重合物」と「両者の混合物」との混合物が得られる。しかし反応が過度に進行し完全なランダム共重合体にまで至らぬように温度や時間の制御が必要である。

【0020】同様に、共に末端に水酸基を持つポリ乳酸（A）と脂肪族ポリエステルの混合し、それにジイソシアナートやジカルボン酸クロリドなどの多官能反応剤

（鎖伸長剤）を添加、反応せしめて、両成分をブロック共重合体化することが出来る。両成分の熔融混合時のエステル交換反応によるブロック共重合体化については、既に記した通りである。両成分が反応しているかどうかは、GPC分析などでかなり判定出来る。過度にランダム共重合が進行すると、DSC分析により融点の急激な

低下と熔融吸熱量（結晶性）の著しい減少が見られる。ブロック共重合の特徴は、融点の低下は比較的少なく耐熱性の低下も少ないが流動性や成形性の改善にはかなり効果的である。

【0021】前述のように本発明に用いる組成物は5種に大別されるが、特にポリ乳酸（A）と脂肪族ポリエステル（B）のブロック共重合体（C）は、熔融流動性及び混和性にすぐれ、均一なものが得られやすく、製造が容易であるという特徴を有する。更に上記ブロック共重合体（C）は、成分（A）及び成分（B）との混和性に優れるので、（A）と（C）との混合物、（B）と

（C）との混合物、（A）、（B）及び（C）の3成分混合物は、本発明の目的に特に好ましい。

【0022】本発明の農業用シートを形成する主要な繊維は、ポリ乳酸（A）と、低融点の脂肪族ポリエステル（B）の2つを主要な構成成分とする。低融点の脂肪族ポリエステル（B）の導入により、前記のポリ乳酸の問題点、即ち製品が硬く脆いこと、熔融流動性が低く熔融重合や熔融成型が困難、分解速度が低いことなどが大幅に改善され、流動性、柔軟性、耐衝撃性、自然分解性などが改善され、しかもポリ乳酸の長所である耐熱性や光透過性などは十分に発揮される。これらの改善又は変性は、低融点の脂肪族ポリエステル（B）の導入量（重量比率）が大きいほど顕著である。しかし、低融点の脂肪族ポリエステル（B）の量が過度になると、ポリ乳酸の好ましい物性（耐熱性、光の透過性など）が失われるので、組成物中の乳酸由来の成分は、50～99重量%の範囲である必要があり、特に60～95%の範囲が好ましく、65～92%の範囲が最も広く用いられる。同様に、組成物中の低融点の脂肪族ポリエステル（B）成分の量は、1～50重量%の範囲である必要があり、5～40%が好ましく、8～35%が最も広く用いられる。

【0023】本発明に用いる組成物には、主成分である上記の（A）及び（B）のほかに例えば流動性改善剤、可塑剤、離型剤、酸化防止剤、安定剤、着色剤、抗菌剤、殺虫剤その他の添加剤や改良のための成分を導入や混合することが出来る。添加量は目的に応じて選べばよいが、通常は20重量%程度以下、特に10%程度以下の場合が多い。

【0024】本発明に用いる組成物を形成するポリ乳酸成分（A）の分子量は特に限定されないが、通常5万以上、特に7～30万の範囲が好適であり、10～20万の範囲が最も広く用いられる。低融点の脂肪族ポリエステル成分（B）の分子量も特に限定されないが、通常3万以上、特に5～30万の範囲が好適であり、7～20万の範囲が最も広く用いられる。分子量は、試料の0.1%クロロホルム溶液のGPC分析に於いて、分子量1000以下の成分を除く高分子成分の分散の重量平均分子量とする。

【0025】本発明の農業用シートは、上記のポリ乳酸

（A）と低融点の脂肪族ポリエステル（B）とを主成分とする組成物からなる繊維を50重量%以上含む。すなわち50重量%以下の他の繊維成分を含んでいてもよい。しかし本発明の特徴を強く発揮するためには、他の成分の使用率は抑制することが好ましく、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下、特に好ましくは10%以下である。他の繊維成分としては、例えば木綿、羊毛、セルロース及び再生セルロース等の吸水繊維、スルホン基やアクリル酸金属塩基等を多量に持つ高吸水合成繊維等を混合することにより、廃棄したときの自然分解速度を上げることが出来る。そのようなシートは、例えば廃棄したとき、炭酸ソーダなどの弱アルカリ水溶液を噴霧などで付与すれば、吸水繊維がそのアルカリを吸着し、周辺の脂肪族ポリエステル繊維を急速に分解し、シートが細片化され、処理が容易になる。しかし、ポリ乳酸の光透過性が高いという特徴を最大限に生かすため、他の繊維の使用量は抑制することが好ましい。

【0026】1～10cm程度、特に1.5～6cm程度の間隔で、縞状や格子状に組み入れたり、周辺部

（縁）にのみ用いることが好ましい。また繊維相互の結合のため、接着剤を用いることも出来る。本発明に用いる脂肪族ポリエステルの分子量は特に限定されないが、5万以上が好ましく、7万～30万の範囲が更に好ましく、8万～20万が特に好ましいことが多い。

【0027】本発明の農業用シートは、上記特定の組成の繊維を主成分とするもので、構造は特に限定されないが、不織布、織物、編物、その他繊維からなるシート状構造物である。特に、不織布及び、フィルムなどを引き裂いて得たスプリットヤーンやフラットヤーンを縦方向及び横方向に配列し相互に接着したシートは、コスト面で有利であり広く応用される。

【0028】不織布は、連続フィラメントを用いたものや、短繊維（ステープル）を用いたもの、両者を併用したものなどが利用される。又、複数の不織布やシートを積層しても良い。不織布では、フラッシュ紡糸法、スパンボンド法、ステープルの乾式ウェブ（カード法）、湿式ウェブその他の周知の製造方法が応用可能である。繊維相互の交絡は、ニードルパンチ法、水や空気などの流体の高速ジェット流を利用したもの、接着剤の応用、比較的低融点の繊維や低融点ポリマーと高融点ポリマーが複合された熱接着繊維（自己接着繊維）を混合したウェブを加熱する方法、エンボス加工する方法などあらゆる方法が応用可能である。

【0029】上記の本発明に用いる特定の組成物は、組成によって熱融着温度が異なるので、その1種又は2種以上を用いて単成分繊維や多成分複合繊維を製造し、熱接着繊維とすることも可能である。たとえば、熱接着温度が20℃以上異なる2種の組成物を芯／鞘又は並列関係に複合し、熱接着繊維を製造可能である。本発明シー

トには、必要に応じ、通気性や光透過性を高くするために、高圧流体や針により、適当な穴を適当な密度で設けてもよい。

【0030】本発明の農業用シートの厚みも特に限定されないが、目的とする保温性、光透過性、通気性、防虫性などに合わせて調整すればよい。簡易被覆剤としての用途では、 1m^2 当たりの重量（目付）は、例えば10～150g程度の範囲、特に15～120g程度の範囲が好適であることが多く、20～100gの範囲が最も広く用いられる。本発明の農業用シートを構成する繊維の繊維度は特に限定されない。通常は、単糸繊維度は0.5～50デニール程度のもの、特に1～20デニール程度のものが広く用いられるが、スプリットヤーンではもっと太いものも用いられ、フラッシュ紡糸ではもっと細いものも用いられる。保温性の点では繊維度の細いものの方が有利であり、光の透過性ではやや太いものの方が有利である。繊維度の異なる複数の繊維を混合使用することも、好ましいことが多い。

【0031】

【実施例】以下の実施例において、%、部は特に断らない限り重量比である。

実施例1及び比較例1～3

L-ラクチドに対しオクチル酸錫を200ppm混合し、窒素雰囲気中188℃で8分間、2軸混練押出機中で重合し、冷却チップ化後、140℃の窒素雰囲気中で処理（固相重合）してポリL-乳酸ホモポリマーP1を得た。P1の融点は176℃、分子量は18.1万であった。P1に対して、2軸押出機を用い、分子量12.8万のポリブチレンサクシネート（PBS）（融点116℃）を10%添加して200℃で3分間混合し、ポリ乳酸/PBS=9/1混合ポリマーP2を得た。ポリマーP2の融点は176℃、分子量は14.7万であった。

【0032】ポリマーP2を220℃のスクリュウ押出機で熔融し、直径0.2mm、226℃のオリフィスより紡出し空気中で冷却し、オイリングしつつ1500m/分の速度で巻き取り、収束してトウとし、80℃で3.7倍に延伸し、押し込み法で巻縮し110℃でヒートセットし、長さ52mmに切断してステーブルSF2を得た。ステーブルSF2の繊維度は2.0デニール

(d)、強度は3.4g/d、伸度は46%で、紡糸、延伸は円滑に行われた。ステーブルSF2を用いカード法でウェブを製造し、高圧水流法（スパンレース法）により交絡し、乾燥して不織布NW2を得た。NW2は巾92cmの長尺製品で、目付は25g/m²である。ポリマーP1を用い、以下ステーブルSF2と同様に紡糸、延伸して、強度3.5g/d、伸度42%のステーブルSF1を得た。但しポリマーP1は紡糸、延伸性がやや不良で時に糸切れが生じ、その工業生産には問題があると思われる。ステーブルSF1を用い、以下NW2

と同様にして、巾90cm、目付25g/m²の不織布NW1を得た。

【0033】不織布NW2（実施例1）をべた掛けの被覆材（保温、成長促進材）として用い、ホウレンソウを栽培した。2ヶ月間栽培後の単位面積当たりの収穫量は、2.232kg/m²であった。なお収穫量は、収穫後、常温の部屋で5日間自然放置（やや乾燥）した重量である。比較のため、被覆材を使わなかった場合（比較例1）は、収穫量は1.206kg/m²であり、被覆材としてはほぼ同じ繊維度、同じ目付のポリエチレンテレフタレート（PET）繊維の不織物布を用いた場合（比較例2）の収穫量は1.935kg/m²であった。又、不織布NW1（比較例3）を用いた場合の収穫量は2.250kg/m²で実施例1とほぼ同様であった。即ち、本発明の農業シートを被覆材として用いると、それを用いない場合（比較例1）に比べ収穫量が1.85倍となり、従来品のPET被覆材使用の場合（比較例2）に比べ収穫量は1.15倍であり、本発明品の植物成長促進効果が明らかである。その理由は明らかではないが、ポリ乳酸繊維の比重が小さく保温性に優れ、また光透過性が高いためと推測される。なおポリ乳酸ホモポリマー繊維の不織布は、本発明品と同等の成長促進効果が認められるが、原料繊維の生産性に問題がある。

【0034】上記本発明不織布NW2（実施例1）、PET不織布（比較例2）及びポリ乳酸ホモポリマー不織布NW1（比較例3）を深さ10cmの土壤中に常温で6ヶ月埋没したあとの繊維の強度保持率を測定したところ、NW2では10.6%、PETでは100%、NW1では75.3%であった。即ち本発明品は、自然環境下でかなり分解し環境に同化するが、ポリ乳酸ホモポリマー及びPET繊維製品は分解速度が遅く自然廃棄には問題がある。また本発明品は従来品やポリ乳酸ホモポリマー品に比べ、柔軟性にすぐれ取扱易いという特長が認められた。

【0035】実施例2～4

L-ラクチド91部、分子量12.8万のポリブチレンサクシネート（PBS）10部、オクチル酸錫200ppmを混合し窒素雰囲気中188℃で9分間、2軸押出機中で重合し、冷却チップ化後、140℃の窒素雰囲気中で処理（固相重合）して、ポリ乳酸/PBS（約10%）ブロック共重合体CP3を得た。CP3の融点は174℃、分子量は15.2万である。CP3とはほぼ同様にして、ただしPBSの添加量を5%として、融点175℃、分子量15.9万のポリ乳酸/PBS（5%）ブロック共重合体CP4を得た。

【0036】CP3を用い、以下前記SF2及びNW2と同様にして、不織布NW3（実施例2）を得た。CP4を190℃で熔融しながら上記PBSを10%混合し、以下同様に紡糸、延伸、ステーブル化、不織布化して不織布NW4（実施例3）を得た。同様にしてPBS



を20%添加してラクチドを重合して、融点172℃、分子量12.7万のポリ乳酸/PBS(約20%)ブロック共重合体CP5を得た。前記ポリ乳酸ホモポリマーP1とCP5を1/1で熔融混合しつつ紡糸し、以下同様にしてステーブル化及び不織布化して、不織布NW5(実施例4)を得た。不織布NW3を製造するとき、単糸繊維3.5デニール、長さ55mmの再生セルロース繊維を2%均一に混合して、不織布NW6(実施例5)を得た。いずれの場合も、紡糸、延伸は円滑に行われ、問題はなく、また柔軟性にも優れていた。

【0037】不織布NW3~NW5を用い、実施例1と同様にハウレンソウの栽培テストを行ない、収穫量を調査した。その結果、NW3(実施例2)を用いた場合の収穫量は、 2.246 kg/m^2 、NW4(実施例3)の場合 2.240 kg/m^2 、NW5(実施例4)の場合 2.212 kg/m^2 であり、いずれも優れた成長促進効果を示した。

【0038】実施例1と同様にして不織布NW3~NW5を用い、土壌中での分解テストを行った。土壌中埋没6ヶ月の強度保持率は、NW3では10.0%、NW4では8.1%、NW5では0~8.4%(場所による変動が大きい)で、いずれにせよ優れた自然分解性を示した。

【0039】

【発明の効果】本発明によって、植物の成長促進効果が大きく、柔軟で取扱いやすく、しかも自然環境下での分解速度が改善され廃棄が容易な農業用シートが提供可能となり、農業の生産性向上、環境保護に大きく貢献することが期待される。また本発明品は原料繊維の生産性が改善されるため、工業生産が容易でコストが低くなるという利点もあげられる。さらに本発明品の主要な粗原料は農産物であり、石油製品と異なり、大気中の炭酸ガスを増加することが少なく、地球の温暖化防止にも貢献することが期待される。



• • •

•
•
•
•

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 1 月 24 日 (24.01.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/06400 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 67/00,
B32B 27/36, C08J 5/00, 5/18, D01F 6/84
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06125
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 16 日 (16.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-215727 2000 年 7 月 17 日 (17.07.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): カセ村知之

- (KASEMURA, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒500-8187 岐阜県岐阜市吉津町2-24-1 Gifu (JP). 高橋紳矢 (TAKAHASHI, Shinya) [JP/JP]; 〒505-0303 岐阜県加茂郡八百津伊岐津志2529-11 Gifu (JP). 栗山直人 (KURIYAMA, Naoto) [JP/JP]; 〒504-0003 岐阜県各務原市尾崎南町6-33 Gifu (JP). 大淵省二 (OBUCHI, Shoji) [JP/JP]. 渡辺孝行 (WATANABE, Takayuki) [JP/JP]. 北原泰広 (KITAHARA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 苗村新一 (NAEMURA, Shinichi); 〒221-0056 神奈川県横浜市神奈川区金港町5番地ノ36 東興ビル5階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT, NL).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: LACTIC ACID-BASE RESIN COMPOSITIONS AND MOLDED ARTICLES MADE THEREOF

(54) 発明の名称: 乳酸系樹脂組成物とそれよりなる成形体

(57) Abstract: Lactic acid-base resin compositions comprising a mixture (A) of polylactic acid (a1) with an aliphatic polyester (a2) and an aliphatic block copolyester (B) having a polylactic acid segment with an aliphatic polyester segment, wherein (1) the above aliphatic block copolyester (B) contains from 20 to 80% by weight of the lactic acid component in terms of monomers; (2) the above aliphatic block copolyester (B) has a weight-average molecular weight of from 1,000 up to 60,000; and (3) the weight-average molecular weight of the polylactic acid segment is from 500 to 55,000 and the weight-average molecular weight of the aliphatic polyester segment is from 500 to 55,000.

(57) 要約:

本発明は、ポリ乳酸 (a 1) と脂肪族ポリエステル (a 2) との混合物 (A) とポリ乳酸セグメントと脂肪族ポリエステルセグメントを有する脂肪族ブロックコポリエステル (B) との混合物からなる乳酸系樹脂組成物であって、該脂肪族ブロックコポリエステル (B) が、(1) モノマー換算で乳酸成分 20 ~ 80 wt % を含み、(2) 重量平均分子量が 1000 ~ 60000 未満であり、(3) ポリ乳酸セグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 であり、脂肪族ポリエステルセグメントの重量平均分子量が 500 ~ 55000 である、乳酸系樹脂組成物を提供する。



WO 02/06400 A1

● 特 許 協 力 条 約 ●

発信人 日本国特許庁（受理官庁）

出願人代理人

苗村 新一



殿

あて名

〒221-0056

神奈川県横浜市 神奈川区金港町5番地ノ3
6 東興ビル5階

PCT/JP01/06125

RO105

P C T

国際出願番号及び 国際出願日の通知書

（法施行規則第22条、第23条）
〔PCT規則20.5(c)〕

発送日（日．月．年）

24.07.01

出願人又は代理人

の書類記号

F000028

重 要 な 通 知

国際出願番号

PCT/JP01/06125

国際出願日（日．月．年）

16.07.01

優先日（日．月．年）

17.07.00

出願人（氏名又は名称）

三井化学株式会社

1. この国際出願は、上記の国際出願番号及び国際出願日が付与されたことを通知する。

記録原本は、24日07月01年に国際事務局に送付した。

注 意

- 国際出願番号は、特許協力条約を表示する「PCT」の文字、斜線、受理官庁を表示する2文字コード（日本の場合JP）、西暦年の最後から2桁の数字、斜線、及び5桁の数字からなっています。
- 国際出願日は、「特許協力条約に基づく国際出願に関する法律」第4条第1項の要件を満たした国際出願に付与されます。
- あて名等を変更したときは、速やかにあて名の変更届等を提出して下さい。
- 電子計算機による漢字処理のため、漢字の一部を当用漢字、又は、仮名に置き換えて表現してある場合もありますので御了承下さい。
- この通知に記載された出願人のあて名、氏名（名称）に誤りがあるときは申出により訂正します。
- 国際事務局は、受理官庁から記録原本を受領した場合には、出願人にその旨を速やかに通知（様式PCT/IB/301）する。記録原本を優先日から14箇月が満了しても受領していないときは、国際事務局は出願人にその旨を通知する。〔PCT規則22.1(c)〕

名称及びあて名

日本国特許庁（RO/JP）

郵便番号 100-8915 TEL03-3592-1308

日本国東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

様式PCT/RO/105（1998年7月）

権限のある職員

特 許 庁 長 官



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NAEMURA, Shinichi
Toko Bldg. 5F, 5-36, Kinko-cho,
Kanagawa-ku
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0056
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 02 October 2001 (02.10.01)	
Applicant's or agent's file reference F000028	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/06125	International filing date (day/month/year) 16 July 2001 (16.07.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 July 2000 (17.07.00)	2000-215727	JP	31 Augu 2001 (31.08.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Taïeb AKREMI

Telephone No. (41-22) 338.83.38



PATENT COOPERATION TREATY

WO 02/06400
PCT/JP01/06125

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NAEMURA, Shinichi
Toko Bldg. 5F, 5-36, Kinko-cho,
Kanagawa-ku
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0056
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 24 January 2002 (24.01.02)		
Applicant's or agent's file reference F000028		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/06125	International filing date (day/month/year) 16 July 2001 (16.07.01)	
		Priority date (day/month/year) 17 July 2000 (17.07.00)
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,JP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 24 January 2002 (24.01.02) under No. WO 02/06400

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY

(PCT Rule 24.2(a))

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NAEMURA, Shinichi
Toko Bldg. 5F, 5-36, Kinko-cho,
Kanagawa-ku
Yokohama-shi, Kanagawa 221-0056
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 13 August 2001 (13.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference F000028	International application No. PCT/JP01/06125

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

MITSUI CHEMICALS, INC. (for all designated States except US)

KASEMURA, Tomoyuki et al (for US)

International filing date : 16 July 2001 (16.07.01)

Priority date(s) claimed : 17 July 2000 (17.07.00)

Date of receipt of the record copy
by the International Bureau : 27 July 2001 (27.07.01)

List of designated Offices :

EP : DE, FR, GB, IT, NL

National : CN, JP, KR, US

ATTENTION

The applicant should carefully check the data appearing in this Notification. In case of any discrepancy between these data and the indications in the international application, the applicant should immediately inform the International Bureau.

In addition, the applicant's attention is drawn to the information contained in the Annex, relating to:

- ☒ time limits for entry into the national phase
- ☒ confirmation of precautionary designations
- ☒ requirements regarding priority documents

A copy of this Notification is being sent to the receiving Office and to the International Searching Authority.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Masashi HONDA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

INFORMATION ON TIME LIMITS FOR ENTERING THE NATIONAL PHASE

The applicant is reminded that the "national phase" must be entered before each of the designated Offices indicated in the Notification of Receipt of Record Copy (Form PCT/IB/301) by paying national fees and furnishing translations, as prescribed by the applicable national laws.

The time limit for performing these procedural acts is **20 MONTHS** from the priority date or, for those designated States which the applicant elects in a demand for international preliminary examination or in a later election, **30 MONTHS** from the priority date, provided that the election is made before the expiration of 19 months from the priority date. Some designated (or elected) Offices have fixed time limits which expire even later than 20 or 30 months from the priority date. In other Offices an extension of time or grace period, in some cases upon payment of an additional fee, is available.

In addition to these procedural acts, the applicant may also have to comply with other special requirements applicable in certain Offices. It is **the applicant's responsibility** to ensure that the necessary steps to enter the national phase are taken in a timely fashion. Most designated Offices do not issue reminders to applicants in connection with the entry into the national phase.

For detailed information about the procedural acts to be performed to enter the national phase before each designated Office, the applicable time limits and possible extensions of time or grace periods, and any other requirements, see the relevant Chapters of Volume II of the PCT Applicant's Guide. Information about the requirements for filing a demand for international preliminary examination is set out in Chapter IX of Volume I of the PCT Applicant's Guide.

GR and ES became bound by PCT Chapter II on 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, and may, therefore, be elected in a demand or a later election filed on or after 7 September 1996 and 6 September 1997, respectively, regardless of the filing date of the international application. (See second paragraph above.)

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

CONFIRMATION OF PRECAUTIONARY DESIGNATIONS

This notification lists only specific designations made under Rule 4.9(a) in the request. It is important to check that these designations are correct. Errors in designations can be corrected where precautionary designations have been made under Rule 4.9(b). The applicant is hereby reminded that any precautionary designations may be confirmed according to Rule 4.9(c) before the expiration of 15 months from the priority date. If it is not confirmed, it will automatically be regarded as withdrawn by the applicant. There will be no reminder and no invitation. Confirmation of a designation consists of the filing of a notice specifying the designated State concerned (with an indication of the kind of protection or treatment desired) and the payment of the designation and confirmation fees. Confirmation must reach the receiving Office within the 15-month time limit.

REQUIREMENTS REGARDING PRIORITY DOCUMENTS

For applicants who have not yet complied with the requirements regarding priority documents, the following is recalled.

Where the priority of an earlier national, regional or international application is claimed, the applicant must submit a copy of the said earlier application, certified by the authority with which it was filed ("the priority document") to the receiving Office (which will transmit it to the International Bureau) or directly to the International Bureau, before the expiration of 16 months from the priority date, provided that any such priority document may still be submitted to the International Bureau before that date of international publication of the international application, in which case that document will be considered to have been received by the International Bureau on the last day of the 16-month time limit (Rule 17.1(a)).

Where the priority document is issued by the receiving Office, the applicant may, instead of submitting the priority document, request the receiving Office to prepare and transmit the priority document to the International Bureau. Such request must be made before the expiration of the 16-month time limit and may be subjected by the receiving Office to the payment of a fee (Rule 17.1(b)).

If the priority document concerned is not submitted to the International Bureau or if the request to the receiving Office to prepare and transmit the priority document has not been made (and the corresponding fee, if any, paid) within the applicable time limit indicated under the preceding paragraphs, any designated State may disregard the priority claim, provided that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Where several priorities are claimed, the priority date to be considered for the purposes of computing the 16-month time limit is the filing date of the earliest application whose priority is claimed.

